



**UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**FORMACION DE NANOESTRUCTURAS DE PLATINO**  
**EN ESTADO SOLIDO**

**Laboratorio de Materiales y Fotoluminiscencia**  
**Departamento de Ciencias Químicas**  
**Universidad Andrés Bello**

**RODRIGO NICOLAS BAEZ GREZ**

**DRA. MARIA LUISA VALENZUELA**  
**DR. CARLOS DIAZ**  
**DIRECTORES**

**Santiago, Agosto, 2013**



**UNIVERSIDAD ANDRÉS BELLO**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**LICENCIATURA EN QUÍMICA**

**FORMACION DE NANOESTRUCTURAS DE PLATINO**  
**EN ESTADO SOLIDO**

**RODRIGO NICOLAS BAEZ GREZ**

**Comisión evaluadora:**

**Prof. Dr. Desmond Mac-Leod**

**Prof. Dr. Alexander Trujillo**

**Prof. Dr. Carlos Diaz**

**Prof. Dra. Maria Luisa Valenzuela**

**Santiago, Agosto, 2013**



## ACTA DE CALIFICACIONES

### NOTA DE ESCRITO DE UNIDAD DE INVESTIGACION

Con fecha 19 de Julio de 2013, se entregó el escrito de la Unidad de Investigación realizada por el alumno **RODRIGO BAEZ GREZ, RUT: 16.323.298-7** titulada “**Formación de Nanoestructuras de Platino en Estado Sólido**”.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Rodrigo Báez Grez en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Desmond Mac-Leod	.....
Prof. Dr. Alexander Trujillo	.....
Director Prof. Dr. Carlos Díaz	.....
Directora Prof. Dra. Maria Luisa Valenzuela	.....

**Nota Final Escrito: .....**

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Patricia Pérez L.  
Directora  
Programa de Licenciatura en Química



## ACTA DE CALIFICACIONES

### NOTA DE UNIDAD DE INVESTIGACION PRESENTACION ORAL

Con fecha 22 de Agosto de 2013, el alumno **RODRIGO NICOLAS BAEZ GREZ, RUT: 16.323.298-7**, realizó la defensa oral de la unidad de investigación titulada “**Formación de Nanoestructuras de Platino en Estado Sólido**”.

Las calificaciones obtenidas por el Sr. Rodrigo Báez Grez en esta etapa son las siguientes:

Comisión Evaluadora:

Prof. Dr. Desmond Mac-Leod	.....
Prof. Dr. Alexander Trujillo	.....
Director Prof. Dr. Carlos Díaz	.....
Directora Prof. Dra. Maria Luisa Valenzuela	.....

**Nota Final: .....**

Doy fe de la veracidad de esta información,

Dra. Patricia Pérez L.  
Directora  
Programa de Licenciatura en Química



Universidad Andrés Bello  
Facultad de Ciencias Exactas  
Departamento de Ciencias Química

# **Formación de Nanoestructuras de Platino en estado sólido**

**Unidad de Investigación**  
Entregado a la  
Universidad Andrés Bello  
En cumplimiento parcial de los requisitos  
Para optar al grado de

**Licenciado en Química**

**Rodrigo Nicolás Báez Grez**  
2013  
Santiago-Chile

Director: Dr. Carlos Díaz Valenzuela  
Departamento de Química, Facultad de Ciencias  
Universidad de Chile.

Co-director: Dra. María Luisa Valenzuela Valdés  
Departamento de Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Exactas  
Universidad Andrés Bello.

---

**INDICE**

<b>Glosario.</b>	<b>6</b>
<b>Resumen.</b>	<b>7</b>
<b>Capítulo 1: Introducción.</b>	<b>8</b>
<b>1.2. Hipótesis y Objetivos.</b>	<b>17</b>
<b>1.2.1. Hipótesis.</b>	<b>17</b>
<b>1.2.2. Objetivo General.</b>	<b>17</b>
<b>1.2.3. Objetivos Específicos.</b>	<b>17</b>
<b>Capítulo 2: Sección Experimental.</b>	<b>18</b>
<b>2.1. Parte Experimental.</b>	<b>18</b>
<b>2.2. Técnicas Instrumentales.</b>	<b>19</b>
<b>2.2.1 Espectroscopía Infrarroja.</b>	<b>19</b>
<b>2.2.2 Difracción de Rayos X.</b>	<b>19</b>
<b>2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido.</b>	<b>19</b>
<b>2.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.</b>	<b>20</b>
<b>2.2.5 Horno Cuadrado de Pirólisis.</b>	<b>20</b>
<b>2.3. Síntesis de Precursores.</b>	<b>21</b>
<b>2.3.1. Procedimiento General Preparación Muestras.</b>	<b>21</b>
<b>2.3.2. Pirólisis.</b>	<b>22</b>
<b>Capítulo 3: Resultados y Discusión.</b>	<b>23</b>
<b>3.1 Resultados y Rendimientos.</b>	<b>23</b>
<b>3.2 Caracterización.</b>	<b>23</b>
<b>3.2.1. Caracterización de Difracción de Rayos X.</b>	<b>23</b>
<b>3.2.2. Caracterización de SEM.</b>	<b>26</b>
<b>3.2.3. Caracterización de TEM.</b>	<b>29</b>
<b>3.2.4. Caracterización de IR.</b>	<b>33</b>
<b>Capítulo 4: Conclusiones.</b>	<b>39</b>
<b>Capítulo 5: Referencias.</b>	<b>40</b>
<b>Capítulo 6: Anexo.</b>	<b>43</b>

### **INDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1:</b> Relación entre tamaño de nanopartículas y los átomos en la superficie.	<b>10</b>
<b>Tabla 2:</b> Reactivos y solventes utilizados en la Unidad de Investigación.	<b>18</b>
<b>Tabla 3:</b> Materiales utilizados en la Unidad de Investigación.	<b>18</b>
<b>Tabla 4:</b> Cantidades para la preparación de las mezclas.	<b>21</b>
<b>Tabla 5:</b> Peso y rendimiento de las mezclas.	<b>23</b>

### **INDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Representación de diversas estructuras a nivel nanométrico.	<b>8</b>
<b>Figura 2:</b> Estructura química de la Quitina.	<b>12</b>
<b>Figura 3:</b> Estructura química del Quitosano.	<b>12</b>
<b>Figura 4:</b> Estructura química del poli (4-vinilpiridina-co-estireno).	<b>13</b>
<b>Figura 5:</b> Esquema de la síntesis en estado sólido usando polímeros como precursores moleculares.	<b>16</b>
<b>Figura 6:</b> Difractograma del producto pirolítico de (Ia).	<b>24</b>
<b>Figura 7:</b> Difractograma del producto pirolítico de (Ib).	<b>24</b>
<b>Figura 8:</b> Difractograma del producto pirolítico de (IIa).	<b>25</b>
<b>Figura 9:</b> Difractograma del producto pirolítico de (IIb).	<b>25</b>
<b>Figura 10:</b> Imágenes SEM del producto pirolítico de (Ia).	<b>26</b>
<b>Figura 11:</b> Imágenes SEM del producto pirolítico de (Ib).	<b>27</b>
<b>Figura 12:</b> Imágenes SEM del producto pirolítico de (IIa).	<b>27</b>
<b>Figura 13:</b> Imágenes SEM del producto pirolítico de (IIb).	<b>28</b>

<b>Figura 14:</b> TEM para (Ia).	<b>29</b>
<b>Figura 15:</b> TEM para (Ib).	<b>30</b>
<b>Figura 16:</b> TEM para (IIa).	<b>30</b>
<b>Figura 17:</b> TEM para (IIb) y su histograma de frecuencia.	<b>31</b>
<b>Figura 18:</b> TEM para (IIb) y su histograma de frecuencia.	<b>32</b>
<b>Figura 19:</b> TEM para (IIb).	<b>32</b>
<b>Figura 20:</b> Espectro IR de Quitosano.	<b>34</b>
<b>Figura 21:</b> Espectro IR de PSP-co-4PVP.	<b>34</b>
<b>Figura 22:</b> Espectro IR de (Ia) sin pirolizar.	<b>35</b>
<b>Figura 23:</b> Espectro IR de (Ib) sin pirolizar.	<b>35</b>
<b>Figura 24:</b> Espectro IR de (IIa) sin pirolizar.	<b>36</b>
<b>Figura 25:</b> Espectro IR de (IIb) sin pirolizar.	<b>36</b>
<b>Figura 26:</b> Espectro IR de producto pirolítico de (Ia).	<b>37</b>
<b>Figura 27:</b> Espectro IR de producto pirolítico de (Ib).	<b>37</b>
<b>Figura 28:</b> Espectro IR de producto pirolítico de (IIa).	<b>38</b>
<b>Figura 29:</b> Espectro IR de producto pirolítico de (IIb).	<b>38</b>



**GLOSARIO**

- **PSP-co-4-PVP:** Poli (4-vinilpiridina-co-estireno).
- **PSP-co-4-PVP•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>:** Precursor macromolecular de cloruro de platino (II).
- **Quitosano•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>:** Precursor macromolecular de cloruro de platino (II).
- **Ia:** Quitosano•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> en proporción 1:1 metal/polímero.
- **Ib:** Quitosano•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> en proporción 1:5 metal/polímero.
- **IIa:** PSP-co-4-PVP•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> en proporción 1:1 metal/polímero.
- **IIb:** PSP-co-4-PVP•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> en proporción 1:5 metal/polímero.
- **SEM:** Microscopía Electrónica de Barrido.
- **TEM:** Microscopía Electrónica de Transmisión.
- **XRD:** Difracción de polvo de Rayos X.
- **IR:** Espectroscopia de Infrarrojo.
- **H<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>:** Tetracloroplatinato (II) de hidrógeno.
- **H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>:** Hexacloroplatinato (IV) de hidrógeno.
- **NaBH<sub>4</sub>:** Borohidruro de sodio.
- **H<sub>2</sub>:** Hidrógeno.
- **CO:** Monóxido de carbono.
- **Pt(acac)<sub>2</sub>:** Acetilacetato de platino (II).
- **Pt(dba)<sub>2</sub>:** Dibenzalacetona de platino (II).
- **Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:** Óxido de aluminio.

### **RESUMEN**

La Nanotecnología ha adquirido mucha importancia en los temas de la actualidad. Una de las principales ramas de la Nanotecnología es la Nanoquímica, que estudia la síntesis y caracterización de nanomateriales. Para la obtención de nanopartículas, se utilizan, principalmente, los métodos en solución, en donde el principal objetivo es el control del tamaño y forma. Aún cuando los métodos de obtención de nanopartículas en estado sólido son importantes en la fabricación de dispositivos electrónicos y sensores, se conocen escasos métodos de preparación de nanopartículas en esta fase. En la presente Unidad de Investigación, se propone un nuevo método de preparación de nanomateriales en estado sólido, utilizando como precursores macromoleculares  $\text{PSP-co-4-PVP} \cdot (\text{PtCl}_2)_n$  y Quitosano  $\cdot (\text{PtCl}_2)_n$ .

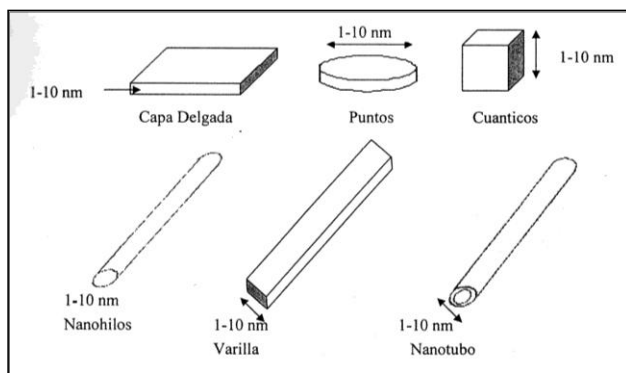
Estos precursores macromoleculares fueron sintetizados por reacción directa de los polímeros PSP-co-4-PVP (Poli-4-vinilpiridina-co-estireno) o Quitosano, coordinados con la sal metálica  $\text{PtCl}_2$  en diclorometano como solvente y en relaciones molares 1:1 y 1:5. Los productos de reacción fueron secados al vacío y luego pirolizados en estado sólido, en presencia de aire y a  $800^\circ\text{C}$ , obteniendo nanopartículas de  $\text{Pt}^0$ . Los productos pirolíticos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía Infrarroja (IR), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

## **CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN**

La Nanociencia es la ciencia que estudia las sustancias cuyo tamaño esta en el rango 1-100 nm.

La Nanociencia se ha transformado en un importante campo científico, impulsado mayoritariamente por la disponibilidad de nuevos instrumentos, los cuales son capaces de visualizar nanoestructuras. Estos instrumentos son: microscopios de transmisión de alta resolución, microscopio de fuerza atómica y de efecto túnel (estas últimas desarrollados el año 1982 por Binning) [1, 2]. Además de los instrumentos, otro factor que pudo impulsar la Nanociencia es la demanda de dispositivos electrónicos de tamaños pequeños tales como semiconductores. Esto último se debe, probablemente, por la anticipación de la Ley de Moore [3] formulada en 1965, la cual predice que los transistores disminuyen en tamaño de forma acelerada cada 10 años.

La Nanoquímica estudia la síntesis, caracterización y propiedades de materiales a escala nanométrica, la cual se define como aquella que posee a lo menos una dimensión en el rango de 1-100 nm. Esta definición incluye por ejemplo: capas delgadas de un espesor en el rango nanométrico, puntos cuánticos, nanoaglomerados, nanopartículas, etc. Una representación esquemática de estos ejemplos se muestra en la Figura 1.



**Figura 1:** Representación de diversas estructuras a nivel nanométrico.

Todas estas estructuras con tamaño nanométrico pueden ser generadas reduciendo una, dos o tres dimensiones a partir del material con dimensiones microscópicas. Por ejemplo, la capa delgada se genera reduciendo una dimensión y manteniendo las otras dos inalterables.

Por otra parte, los puntos cuánticos se obtienen reduciendo las tres dimensiones. Por otra parte, los nanohilos se generan reduciendo dos dimensiones y manteniendo la tercera inalterada.

El comienzo de la Nanotecnología se remonta a 1959 cuando el físico y premio Nobel R. Feynman pronunció su discurso [4] en el Instituto de Tecnología de California. Feynman en su conferencia trató el problema de la manipulación individual de objetos tan pequeños como átomos y moléculas y de las múltiples oportunidades tecnológicas que ofrecería dicha manipulación. En aquel momento su discurso no tuvo una gran repercusión, pero hoy día muchas de sus predicciones se han cumplido con bastante exactitud. A pesar de ello el término “Nanotecnología” fue acuñado en 1974 por el profesor N. Taniguchi de la Universidad de Ciencia de Tokio en un artículo titulado “*On the Basic Concept of ‘Nanotechnology’*”, que se presentó en una conferencia de la Sociedad Japonesa de Ingeniería de Precisión [5]. En este contexto, la Nanotecnología se presenta como la tecnología que nos permite el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a nanoescala, y la explotación de fenómenos y propiedades de la materia a nanoescala [6-8].

### **Nanomateriales**

La definición de un material a escala nanométrica llamado “nanomaterial” está estrechamente ligado, también, a las especiales propiedades que éstos poseen. Tanto las propiedades físicas como las químicas de los nanomateriales son muy diferentes a la de los respectivos materiales con dimensiones habitualmente conocidas [8]. En general, la reactividad química aumenta significativamente con la disminución del tamaño de la nanopartícula [9]. Esto se debe a que la disminución de la partícula aumenta la razón de superficie/ volumen de la estructura. Una relación de la superficie de la nanopartícula (medida como el número de átomos de la misma) con su tamaño se muestra en la Tabla 1, en la cual se observa que con partículas pequeñas (pocos átomos totales) existe una gran superficie (casi todos los átomos son superficie). Al aumentar 200 veces el número total de átomos de la razón de superficie/ volumen, disminuye a la mitad su tamaño.

**Tabla 1:** Relación entre tamaño de nanopartículas y los átomos en la superficie\*.

<b>Número total de átomos del aglomerado</b>	<b>Átomos de Superficie (%)</b>
13	92
55	76
147	63
309	52
561	45
1415	35

\*Tomado de: Ch.P.Poole, F.J. Owens, “Introducción a la Nanotecnología”, Reverte, 2007, pág. 16.

La cantidad de átomos superficiales está en directa relación con la nanocatálisis. En relación a esto, se puede observar que los nanomateriales presentan actividad catalítica superior a la respectiva usando un catalizador con tamaño más grande [10].

El efecto del tamaño también modifica las propiedades magnéticas de los materiales, ya que las moléculas que poseen un magnetismo normal, podría exhibir un comportamiento súper-paramagnético en su forma nanoestructurada [11].

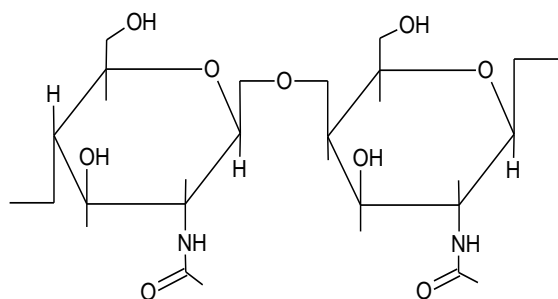
La nanotecnología se ha desarrollado rápidamente en la producción de materiales nanoestructurados, lo que ha tenido como consecuencia la existencia de un gran número de aplicaciones para dichos materiales. Algunas de ellas se indican a continuación [12]:

- Sensores de gases destinados a detectar la presencia de gases nocivos en ambientes cerrados o abiertos y aromas que caracterizan la calidad de bebida y productos alimenticios.
- Sistemas fotovoltaicos de alta eficiencia para la conversión de la energía solar.
- Nuevos materiales con una elevada relación resistencia/masa para aplicaciones aeroespaciales, biomédicas y en medio de transporte.
- Embalajes de productos alimenticios con mejores características de barrera de penetración de gases y capacidad de indicar el estado de conservación.
- Técnicas para la realización de análisis clínicos y genéticos con mínimas cantidades de muestra y en tiempo real.
- Cosméticos, en especial para la protección contra la radiación solar.
- Materiales para la filtración y catálisis de hidrocarburos y otras sustancias.
- Revestimientos superficiales con resistencia a la corrosión, al rayado y al desgaste.
- Herramientas de corte de altísima tenacidad y fragilidad reducida.
- Pantallas de video más livianas y funcionales basadas en la electrónica de polímeros.
- Nuevas prótesis en implantes para colocación *in vivo*.

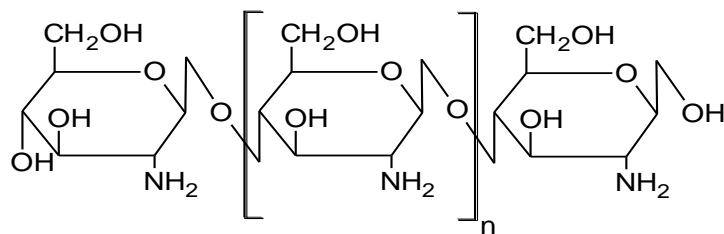
- Técnicas de trabajo de piezas para micromecánica y microelectrónica en escala de 100 nm.

### Quitosano

“Chitosan” del griego “coraza” es un polisacárido lineal compuesto de cadenas distribuidas aleatoriamente de  $\beta$ -(1-4) D-glucosamina (unidades deacetiladas) y N-acetil-D-glucosamina (unidad acetilada). Se obtiene industrialmente por desacetilación de Quitina natural poli [ $\beta$ -(1-4)-2-acetamida-2-desoxi-D-glucopiranos], siendo esta, la segunda sustancia orgánica más abundante después de la celulosa y uno de los más importantes polímeros naturales, la cual puede ser obtenida de los componentes naturales de los caparazones de crustáceos y de algunos hongos [13].



**Figura 2:** Estructura química de la Quitina.

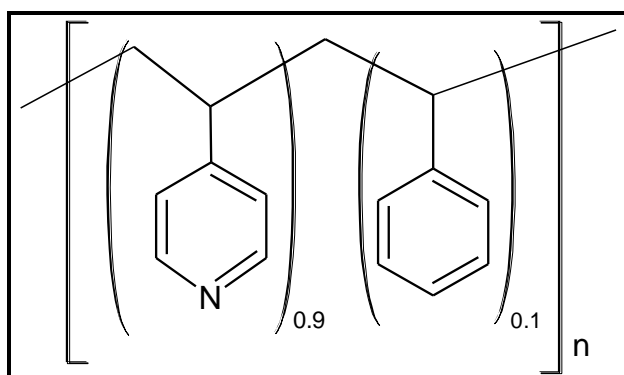


**Figura 3:** Estructura química del Quitosano.

Debido a la presencia de átomos de oxígeno (grupos hidroxilo y éter) y de nitrógeno (grupo amina) en la cadena polimérica, este polímero puede enlazar a diversos iones metálicos, formando complejos macromoleculares. El Quitosano puede actuar como “molde” en solución para la formación de nanopartículas [14-18].

### **Poli (4-vinilpiridina-co-estireno)**

Poli (4-vinilpiridina-co-estireno) es un polímero el cual posee un bloque vinilpiridina que enlaza iones metálicos a través del grupo piridina y la sección estireno forma ovillos dando lugar a estables complejos macromoleculares [19-25]. Es así, que el Poli (4vinilpiridina-co-estireno) ha sido usado como “molde” y a la vez como estabilizante en la preparación de nanopartículas metálicas [26-28]. Razón por la cual, se ha seleccionado como un posible “molde” en estado sólido para la preparación de nanopartículas de Pt, debido a que el fragmento co-polímero estireno puede entregar una gran cantidad de materia orgánica que al momento de pirolizar produce el monóxido de carbono necesario para la posible reducción de este metal.



**Figura 4:** Estructura química de poli (4-vinilpiridina-co-estireno).



### **Nanopartículas de Platino (Pt)**

El platino juega un importante papel en algunas aplicaciones industriales [29]. Este metal, es tradicionalmente utilizado como un catalizador, siendo un claro ejemplo de esto, las hidrogenaciones [30]. El Pt sirve como catalizador en la reducción de contaminantes de gases expulsados en la combustión de gasolinas en automóviles, en la síntesis industrial de ácido nítrico (desde la descomposición del petróleo) y en celdas de combustible de intercambio protónico [31-33]. Todas estas aplicaciones usan Pt finamente dividido [34]. También se ha establecido que ambos, la reactividad y selectividad de nanoestructuras de Pt, en catálisis, es altamente dependiente del tamaño y morfología de las nanopartículas de Pt [35-37]. En este contexto los planos cristalinos expuestos a la superficie de las nanopartículas son cruciales en la actividad catalítica [38-41].

Es así que, mucha investigación en este campo se ha centrado en nuevos métodos de fabricación de nanopartículas de Pt con tamaños y morfologías adecuadas [42, 43]. En general los métodos químicos de preparación de nanopartículas parten de un precursor de Pt usualmente una sal de Pt (II) o Pt (IV), así como  $(\text{H}_2\text{PtCl}_4)$  o  $(\text{H}_2\text{PtCl}_6)$  en presencia de un reductor tal como un alcohol,  $\text{NaBH}_4$  o  $\text{H}_2$  y estabilizadores poliméricos, CO u otros ligandos [44-48]. También se ha informado el uso de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  o  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  como precursor metálico con diferentes reductores y estabilizantes [49-52].

Una de las más promisorias aplicaciones ha sido en celdas de combustión de bajas temperaturas debido a la fácil adsorción y disociación de moléculas de hidrógeno, oxígeno y varias otras moléculas [33, 53]. Especialmente útil en estas aplicaciones ha sido el platino en su forma nanoporosa o mesoporosa [54]. Sin embargo los métodos de preparación de Pt poroso son escasos.

### **Métodos de preparación de Nanopartículas de Pt**

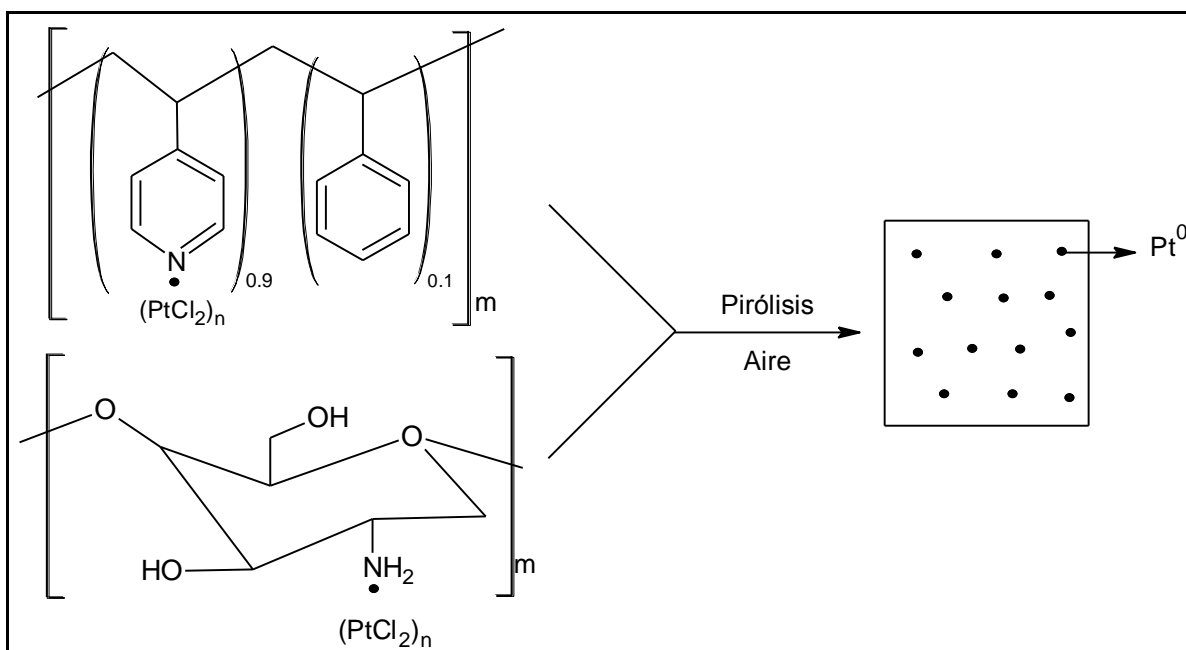
Uno de los métodos más usados para preparar nanopartículas de Pt es la reducción de  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  o  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  con  $\text{H}_2$ , borohidruros metálicos o alcoholes en presencia de polivinilpirrolidona como estabilizante [42, 55].

También es usual el uso de precursores del tipo  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  [35, 49] y  $\text{Pt}(\text{dba})_2$  [51, 52] como precursor metálico y usando un reductores del tipo  $\text{H}_2$  [51], CO [49] y oleamina [35] con diversos estabilizantes. Otros métodos misceláneos para preparar nanopartículas de Pt son el de Turkevich modificado [43] y usando alcoholes como agente reductor de  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  [55].

A pesar de que exista una gran cantidad de métodos informados para preparar nanopartículas en solución, en la actualidad, no se han informados métodos de preparación en estado sólido.

El gran interés de materiales nanoestructurados de Pt proviene de su uso como catalizador en diversas reacciones de hidrogenación selectiva [30] y oxidación de metanol [36]. También se ha usado ampliamente en electrocatálisis de reacciones de reducción de oxígeno [37]. Por otra parte es frecuente el uso de las nanopartículas de Pt soportadas en matrices de  $\text{SiO}_2$  [56-58], en fibras poliméricas [59, 60] en carbono [61], nanotubos de carbono [62, 63] y en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [64], para mejorar su eficiencia catalítica.

El propósito de esta investigación, es informar un nuevo método de preparación de Pt nanoestructurado (en estado sólido) a partir de la pirólisis de los precursores macromoleculares PSP-co-4-PVP•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y Quitosano•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> en relaciones molares 1:1 y 1:5. Ver Figura 5.



**Figura 5:** Esquema de la síntesis en estado sólido usando polímeros como precursores moleculares.

## **1.2. Hipótesis y Objetivos**

### **1.2.1. Hipótesis**

- Los complejos macromoleculares  $\text{PSP-co-4-PVP} \cdot (\text{PtCl}_2)_n$  y Quitosano  $\cdot (\text{PtCl}_2)_n$  serán precursores adecuados para la obtención de materiales nanoestructurados del tipo Platino metálico a través de la calcinación a  $800^\circ \text{C}$  en aire.
- La morfología y composición de los productos dependerá de la naturaleza del metal como también de las relaciones molares entre la sal metálica y el polímero (1:1 y 1:5) respectivamente.

### **1.2.2. Objetivo general**

- Obtener materiales nanoestructurados de Platino usando precursores macromoleculares en estado sólido.

### **1.2.3. Objetivos específicos**

- Preparar los complejos macromoleculares a través de la reacción directa entre los polímeros Quitosano y PSP-co-4-PVP con el compuesto  $\text{PtCl}_2$  en las relaciones molares 1:1 y 1:5.
- Calcinar los precursores a una temperatura de  $800^\circ \text{C}$ .
- Caracterizar los productos pirolíticos mediante espectroscopía IR, microscopía SEM, TEM y Difracción de polvo de Rayos X (XRD).

## **CAPÍTULO 2: SECCIÓN EXPERIMENTAL**

### **2.1. Parte Instrumental**

Todos los reactivos, solventes y materiales usados en esta Unidad de Investigación se muestran en la Tabla 2. El grado de pureza para estos compuestos es desde un 95%, en el caso de los compuestos líquidos, y para los compuestos sólidos (98% o superior):

**Tabla 2:** Reactivos y solventes utilizados en la Unidad de Investigación.

Nombre Reactivo/Solvente	Fórmula	Empresa	Masa Molar (g/mol)
Cloruro de Platino II	PtCl <sub>2</sub>	Aldrich	265,98
Quitosano	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> N <sub>2</sub> O <sub>9</sub>	Aldrich	175*
Poli(4-vinilpiridina-co-estireno)	C <sub>15</sub> H <sub>15</sub> N	Aldrich	104,5*
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	84,93
Bromuro de Potasio	KBr	Aldrich	119,01
Agua Destilada y Nitrógeno Líquido/Termos Dewar			

\*Masa molar promedio de la unidad monomérica

En la Tabla 3, se muestran los materiales de laboratorio (de vidrio, cerámica y metal) que se utilizaron para efectuar la síntesis y el tratamiento de secado, lavado y purificación de los precursores:

**Tabla 3:** Materiales utilizados en la Unidad de Investigación.

Materiales de Laboratorio						
Vidrio			Porcelana	Otros		
Sistema Schlenk para vacío	Probeta de 50 mL	Tubos Schlenk	Crisoles de porcelana	Agitadores Magnéticos	Tapones de goma	Parafilm
Jeringas 20 y 50 mL	Pipeta Pasteur	Vaso precipitado 25 y 50 mL	Mortero de Ágata	Espátulas diferentes tamaños	Papel de aluminio	

## **2.2. Técnicas instrumentales**

Los equipos utilizados para la caracterización y calcinación de los compuestos trabajados en esta Unidad de Investigación son:

### **2.2.1 Espectroscopia infrarroja**

Esta técnica permite caracterizar los compuestos sintetizados. Los espectros han sido realizados en un espectrofotómetro infrarrojo Vector 22, Bruker Corp. en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile. En un intervalo de número de onda comprendida entre 4000 y 450  $\text{cm}^{-1}$ .

### **2.2.2 Difracción de polvo de Rayos X**

Los patrones de difracción de rayos X de las muestras pirolizadas fueron obtenidas usando un difractómetro de rayos X D5000, Siemens en la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. La asignación de señales de los difractogramas se realizó por comparación con patrones de los productos de la base de datos ICSC-ICDD.

### **2.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido**

La morfología de los diferentes productos pirolíticos fue analizada usando un microscopio de barrido electrónico JSM5410, Jeol Ltd. en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. La muestra se deposita sobre una cinta de carbón conductor colocada sobre un porta muestra de Aluminio de 1cm de diámetro y posteriormente se aplica una capa de oro y se lleva a observación.

#### **2.2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión**

La forma y el tamaño de las nanoestructuras obtenidas en las muestras fueron corroborados usando un microscopio de transmisión electrónica SX100, Jeol Ltd. en la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción. Se disponen las muestras en forma de polvo, dispersas en agua/alcohol (50/50), se deposita una gota sobre una grilla de cobre de 200 mesh, y se lleva a observación.

#### **2.2.5 Horno Cuadrado de Pirólisis**

Las muestras sintetizadas fueron pirolizadas, en presencia de aire, en un horno cuadrado de pirólisis Wisd Wise Therm FHP-12, Daihan Scientific, Co. Ltd. en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile.

## 2.3. Síntesis de Precursores

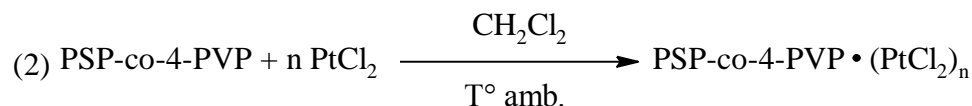
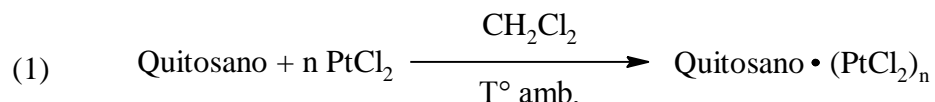
### 2.3.1 Procedimiento General de Preparación de las Mezclas PSP-co-4-PVP•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y Quitosano•(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

En un tubo Schlenk, se mezclaron las cantidades calculadas de acuerdo a las siguientes relaciones estequiométricas metal:polímero, Ia (1:1), Ib (1:5), IIa (1:1) y IIb (1:5) (ver Tabla 4). Usando para todos los casos como solvente 30 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, para luego agitar la mezcla por 2 semanas aproximadamente a temperatura ambiente. Posteriormente se extrae el solvente por decantación, con una jeringa de 50 mL. Finalmente, el sólido obtenido se seca a vacío durante horas hasta que se observe el producto en polvo y totalmente seco.

**Tabla 4:** Cantidades para la preparación de las mezclas.

Mezcla	Masa del polímero (g)	Masa de la sal metálica (g)	Observación
Ia	0,8222	0,4922	Color verde musgo
Ib	2,133	0,4950	Color café claro
IIa	2,4387	0,4997	Color café oscuro
IIb	1,4912	0,5091	Color verde musgo oscuro

Las ecuaciones que describen estas síntesis son las siguientes:





### **2.3.2. Pirólisis**

Para la pirólisis de estos precursores se sigue el siguiente protocolo:

- Se colocan las mezclas sólidas (previamente pesadas, ver tabla 5) obtenidas en la síntesis en crisoles de porcelana.
- Se ambienta el horno, programando el aumento de temperatura hasta los 200°C en 30 minutos, antes de colocar el crisol. Luego el horno permanece a 200°C por 10 minutos, posteriormente se eleva su temperatura a 800°C en 60 minutos, para finalmente pirolizar la muestra durante 4 horas.
- Una vez terminado el proceso, se deja enfriar la muestra a temperatura ambiente (dentro de la mufla) por un periodo de 10 horas, para luego pesar la muestra calcinada. Finalmente, se obtiene el rendimiento de la reacción, a través de la diferencia de masa de la muestra sin pirolizar y la masa de la muestra pirolizada.

## **CAPÍTULO 3: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Resultados y Rendimientos**

Los rendimientos pirolíticos encontrados fueron los que se observan en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Peso y rendimiento de las mezclas.

	Peso sin pirolizar (g)	Peso pirolizado (g)	% Rendimiento
Ia	0,8058	0,3080	38,22
Ib	2,1030	0,3261	15,51
IIa	0,5368	0,3204	59,69
IIb	1,4178	0,3340	23,56

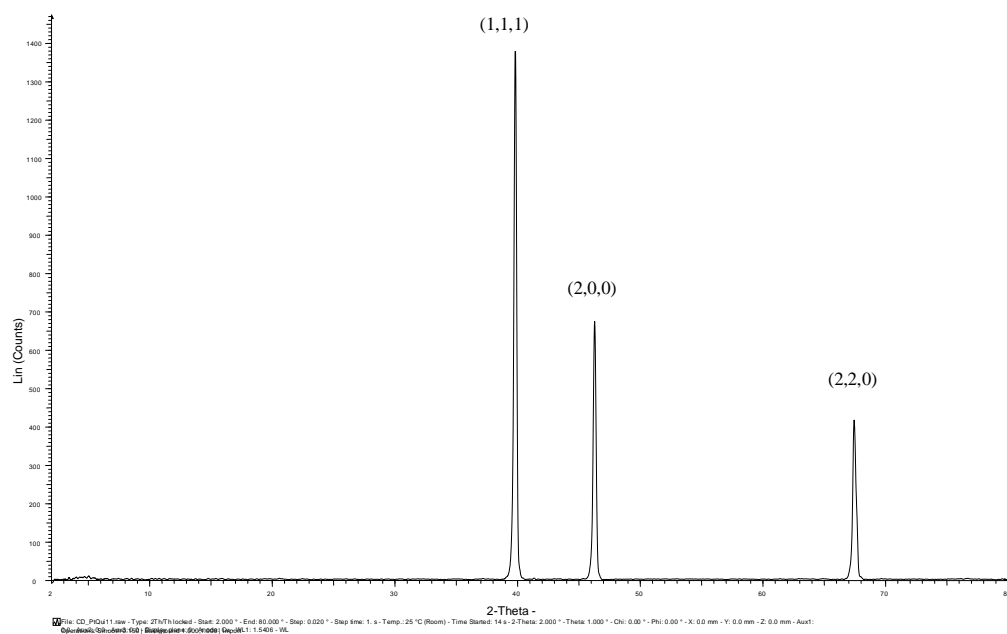
### **3.2. Caracterización**

Los productos pirolíticos de las mezclas precursoras (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb) se caracterizaron usando los siguientes métodos:

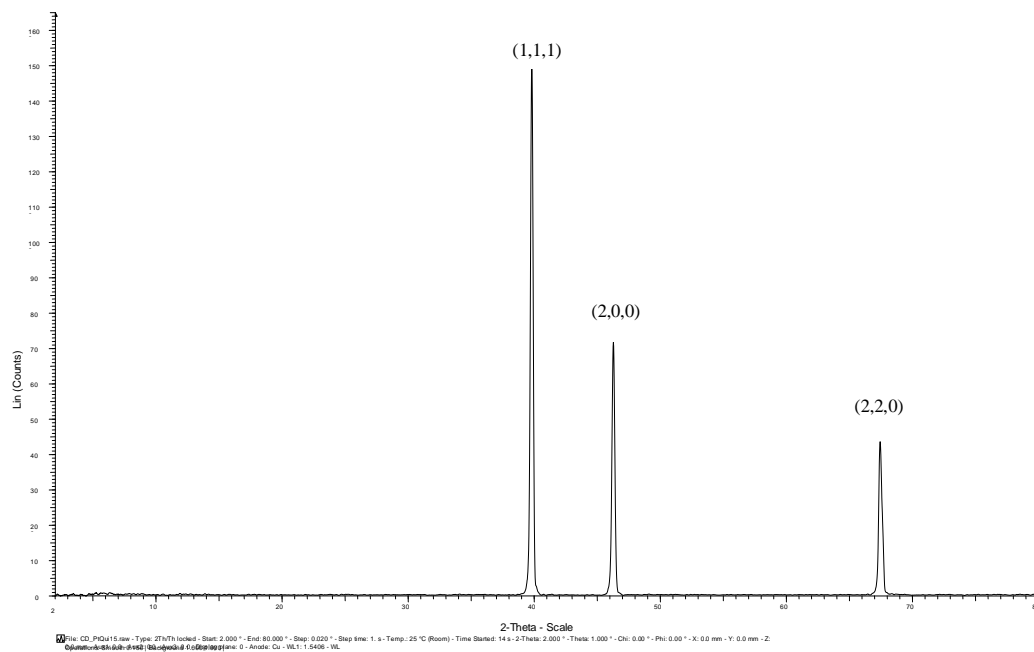
#### **3.2.1. Caracterización por Difracción de Rayos X**

La caracterización por difracción de rayos X de polvo, para todas las muestras pirolizadas muestra planos de reflexión típicos de Pt°, indicando la presencia de Pt cúbico [26, 27]. A continuación se muestran cuatro difractogramas que corresponden a los productos pirolíticos de (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb) (Figuras: 6, 7, 8 y 9).

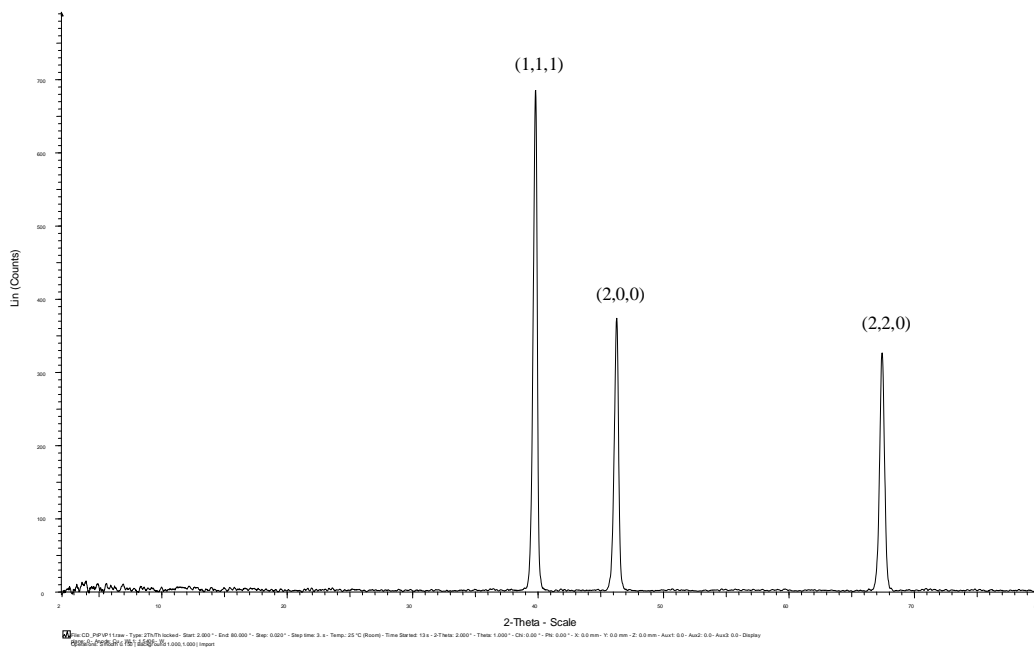
UNIDAD DE INVESTIGACION  
Formación de Nanoestructuras de Platino en estado sólido



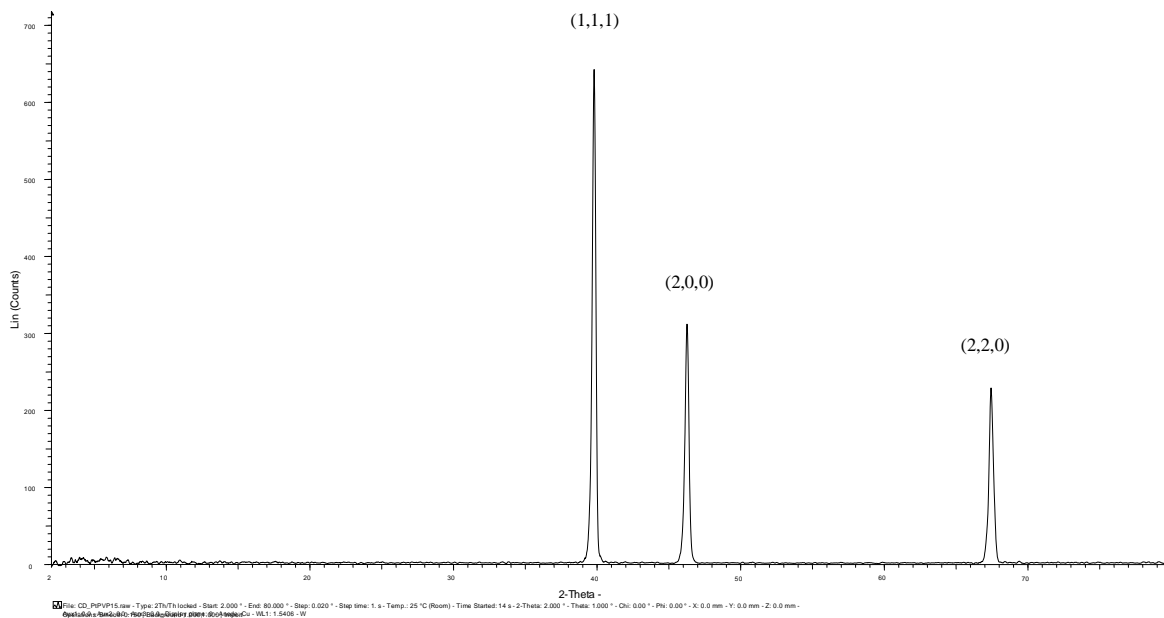
**Figura 6:** Difractograma del producto pirolítico de (Ia).



**Figura 7:** Difractograma del producto pirolítico de (Ib).



**Figura 8:** Difractograma del producto pirolítico de (IIa).

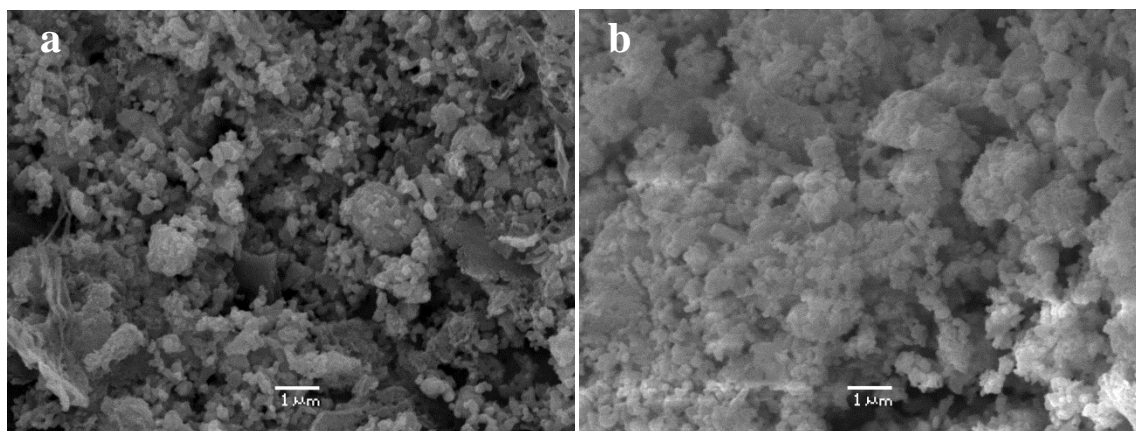


**Figura 9:** Difractograma del producto pirolítico de (IIb).

### 3.2.2. Caracterización de SEM

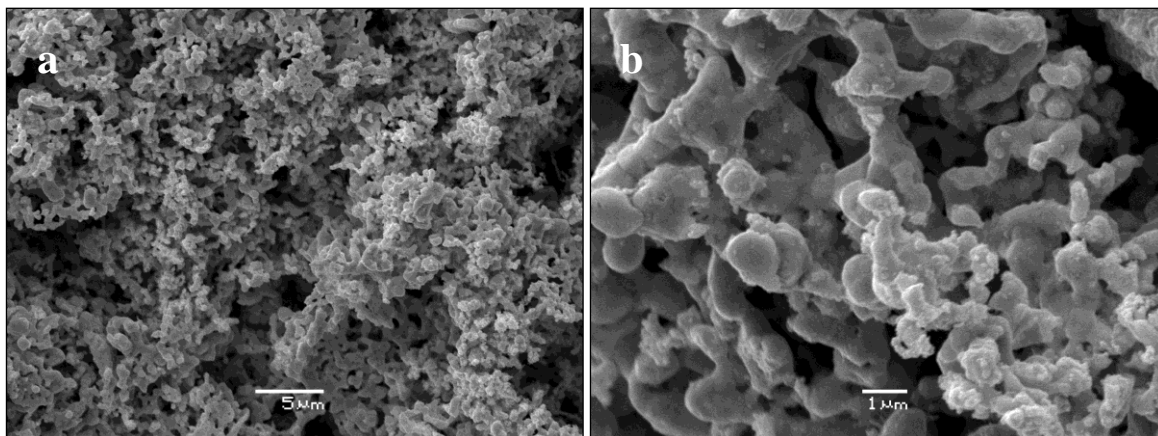
La morfología de los diferentes productos pirolíticos fue analizada por microscopía SEM. Para los productos (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb) se observa, en general, una dependencia de la morfología con la relación estequiométrica entre el metal y el polímero.

Para el producto pirolítico correspondiente a la mezcla (Ia), se observan zonas de granos fusionados no uniforme en las imágenes a y b de la Figura 10.



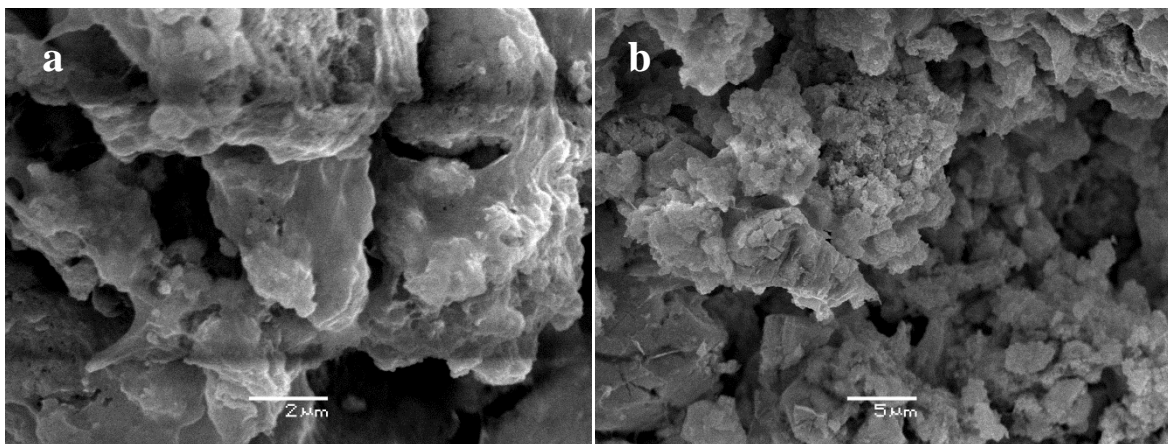
**Figura 10:** Imágenes SEM del producto pirolítico de (Ia).

Para el producto pirolítico de (Ib), la morfología obtenida por SEM para el producto indica la presencia de Pt en forma de “esponja metálica” como se observa en la Figura 11.



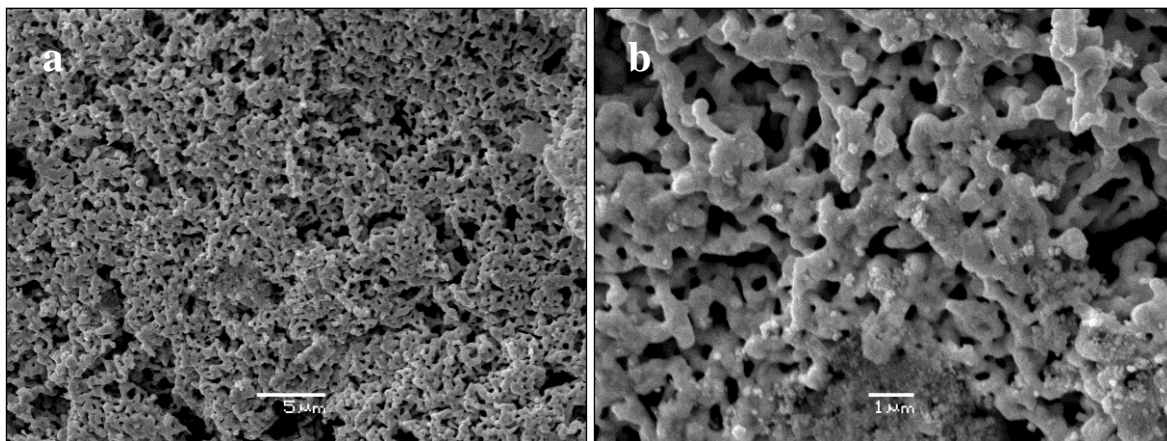
**Figura 11:** Imágenes SEM del producto pirolítico de (Ib).

Para el producto pirolítico correspondiente a la mezcla (IIa), en las imágenes se muestra una morfología del tipo aglomerados irregulares con algunas zonas laminares, como se observa en la Figura 12.



**Figura 12:** Imágenes SEM del producto pirolítico de (IIa).

Para el producto pirolítico de (IIb), la morfología obtenida por SEM para el producto indica la presencia de Pt en forma de “esponja metálica” como se observa en la Figura 13.

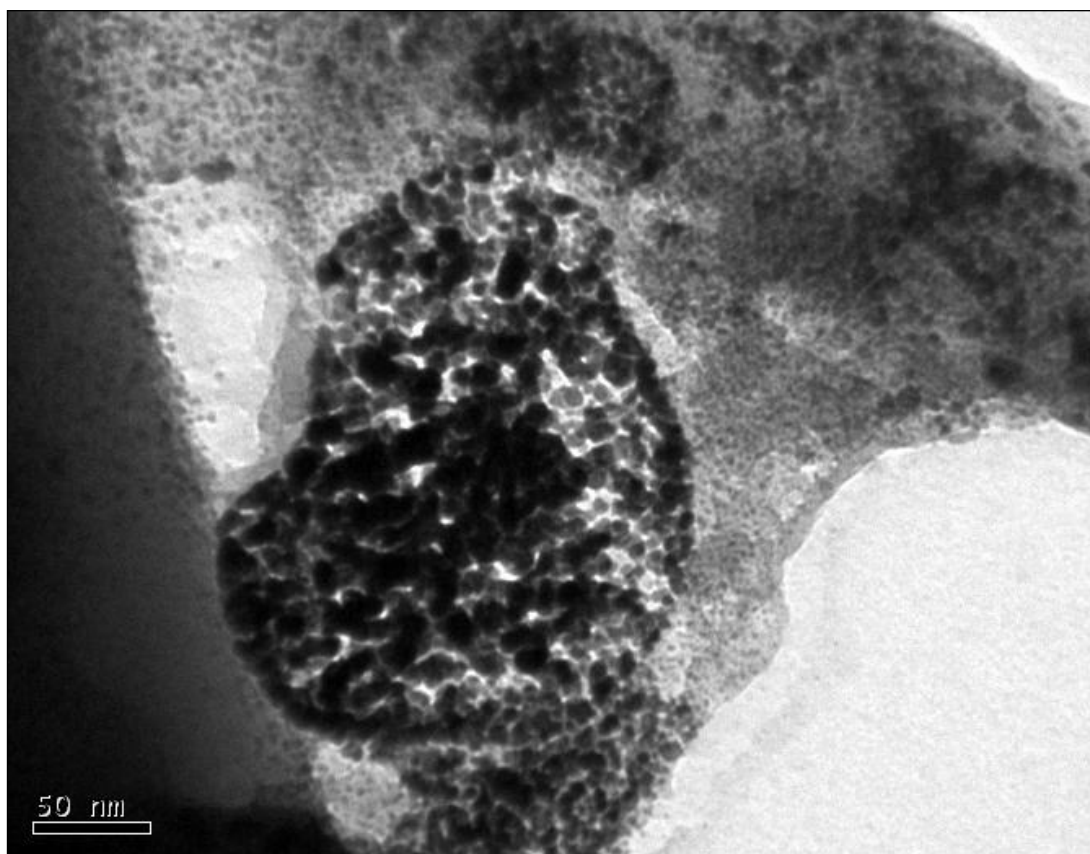


**Figura 13:** Imágenes SEM del producto pirolítico de (IIb).

### **3.2.3. Caracterización de TEM**

Las imágenes TEM muestran la presencia de nanopartículas de Pt en tamaños y en cantidades variables como se muestra en las Figuras 14-19.

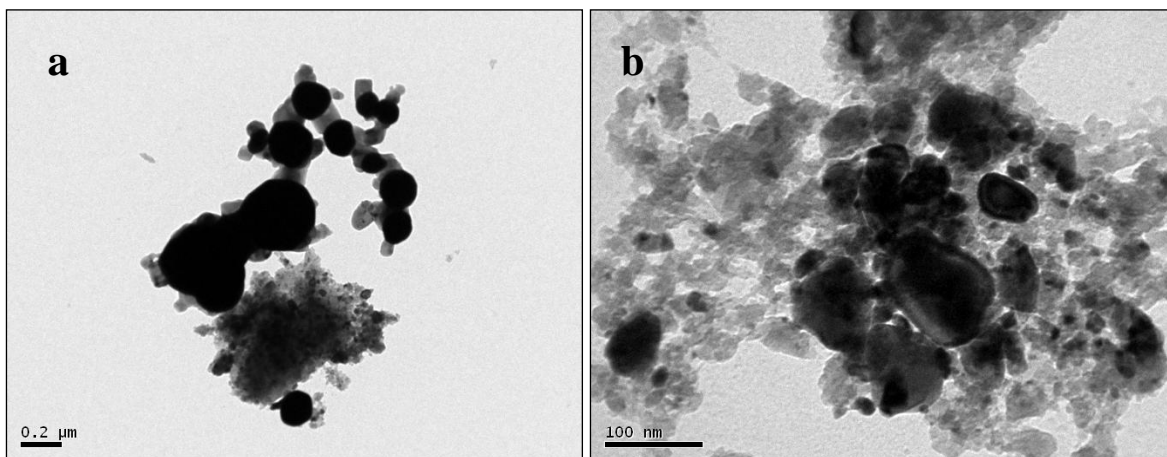
Para (Ia) se observan nanopartículas en el rango de 6 a 20 nm como se observa en la Figura 14.



**Figura 14:** TEM para (Ia).

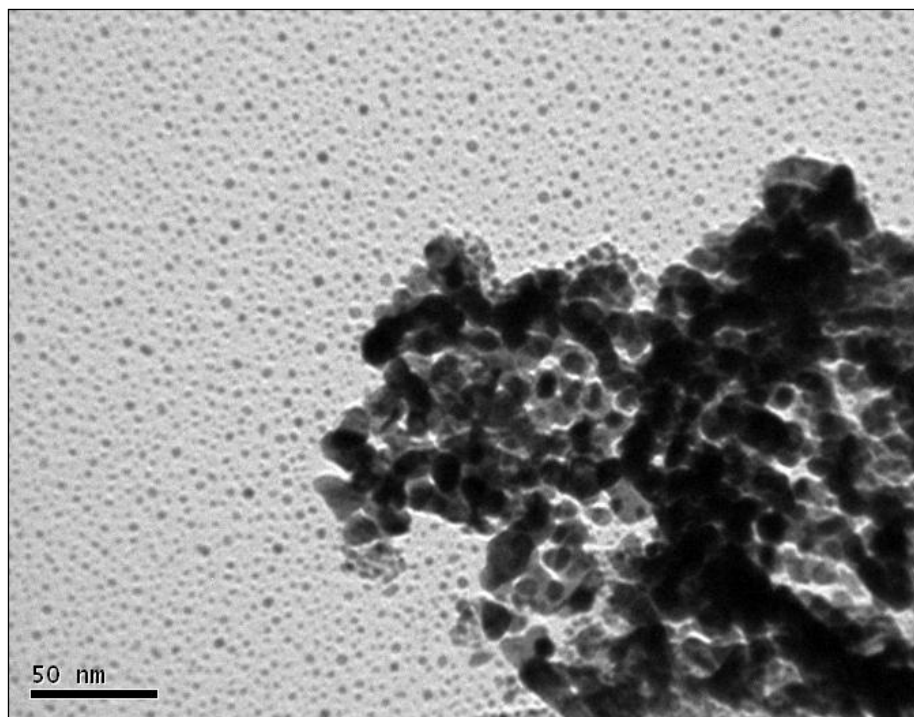


Para (Ib) se observan aglomerados con presencia de algunas zonas de nanopartículas en el rango 188 a 250 nm como se observa en la Figura 15a y en un rango de 25 a 65 nm en la Figura 15b.



**Figura 15:** TEM para (Ib).

Para (IIa) se observan nanopartículas en el rango de 16 a 35 nm en la Figura 16.



**Figura 16:** TEM para (IIa).

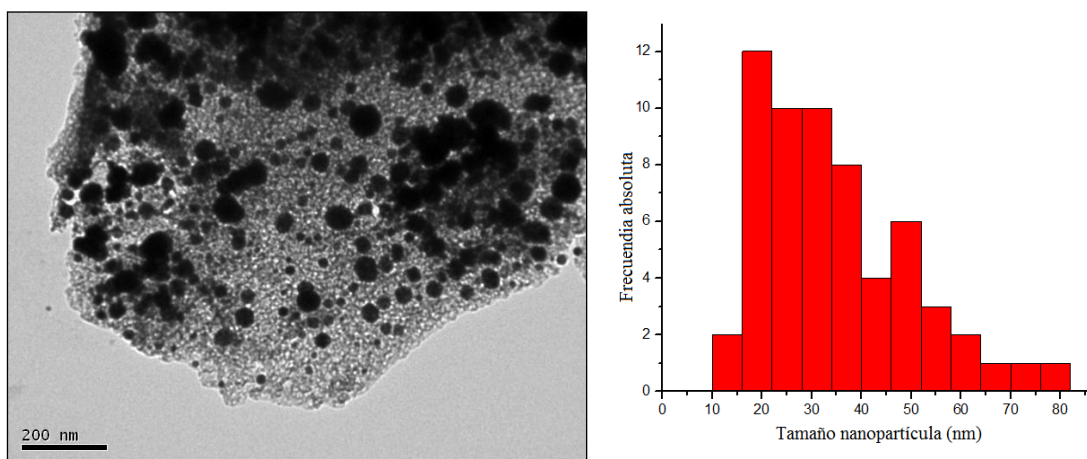
Para (IIb), ver Figura 17, se observan nanoesferas con un tamaño de mediana 31,6 nm como se observa en el histograma. La mediana es la medida de tendencia central más adecuada frente a distribuciones que presentan datos atípicos o distribuciones asimétricas como en este caso, para el cual tiene un valor de 31,6 nm.

Por otra parte, del histograma se deduce que el promedio es 34,7 nm. Cabe destacar que el promedio es muy sensible frente a distribuciones asimétricas y con datos atípicos, por lo tanto pierde representatividad.

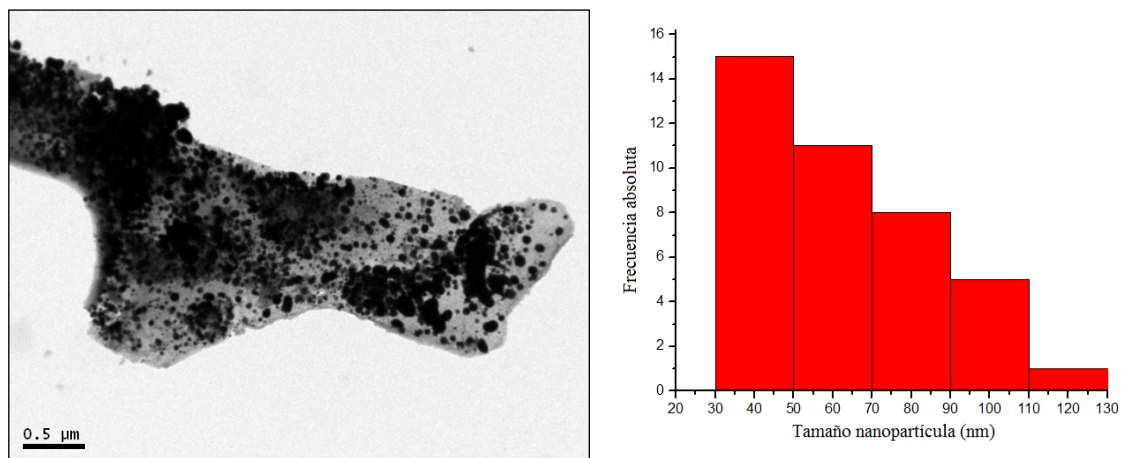
En otra zona del producto pirolítico, ver Figura 18, se observan nanopartículas de diferentes tamaños señalados en su histograma. Dado a que éste tiene el mismo comportamiento que el histograma de la Figura 17, la medida de tendencia central más correcta (mediana) tiene un valor de 59,1 nm.

Por otra parte el valor del promedio del histograma de la Figura 18 es 63 nm.

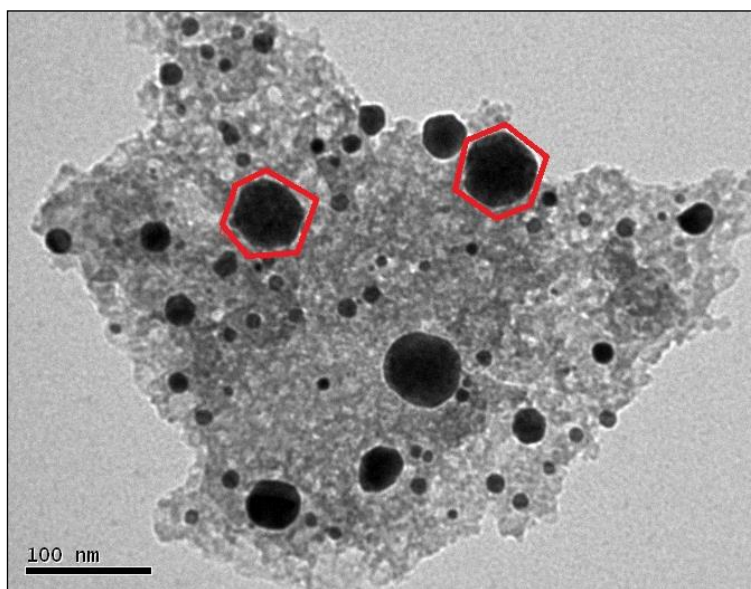
En una tercera zona del producto pirolítico, ver Figura 19, se observan nanopartículas, algunas de ellas con la forma característica de octaedro truncado [17, 21, 24, 65] (señalados con contorno rojo) en el rango de tamaño de 16 a 61 nm.



**Figura 17:** TEM para (IIb) y su histograma de frecuencia.



**Figura 18:** TEM para (IIb) y su histograma de frecuencia.

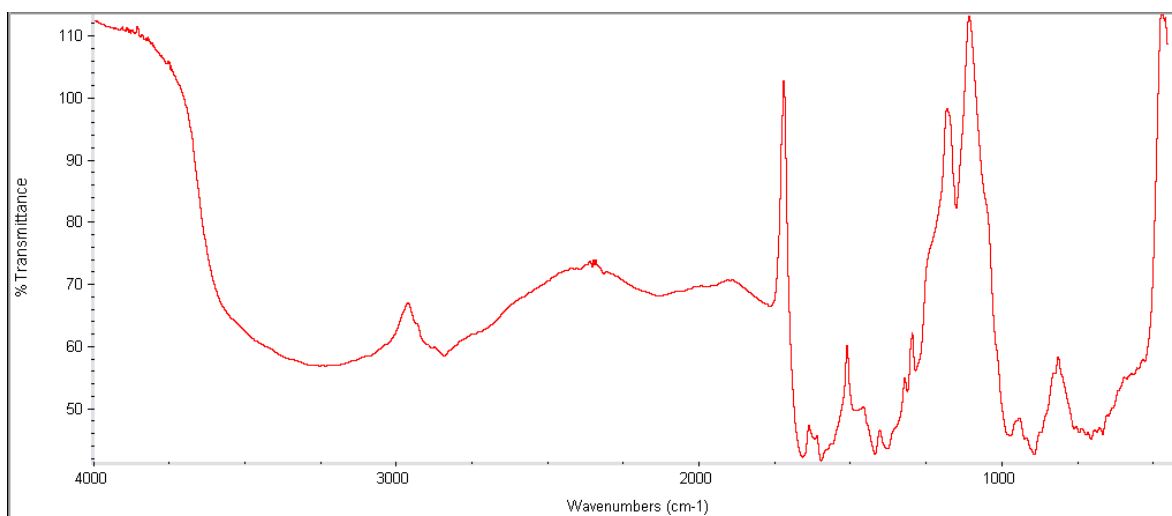


**Figura 19:** TEM para (IIb).

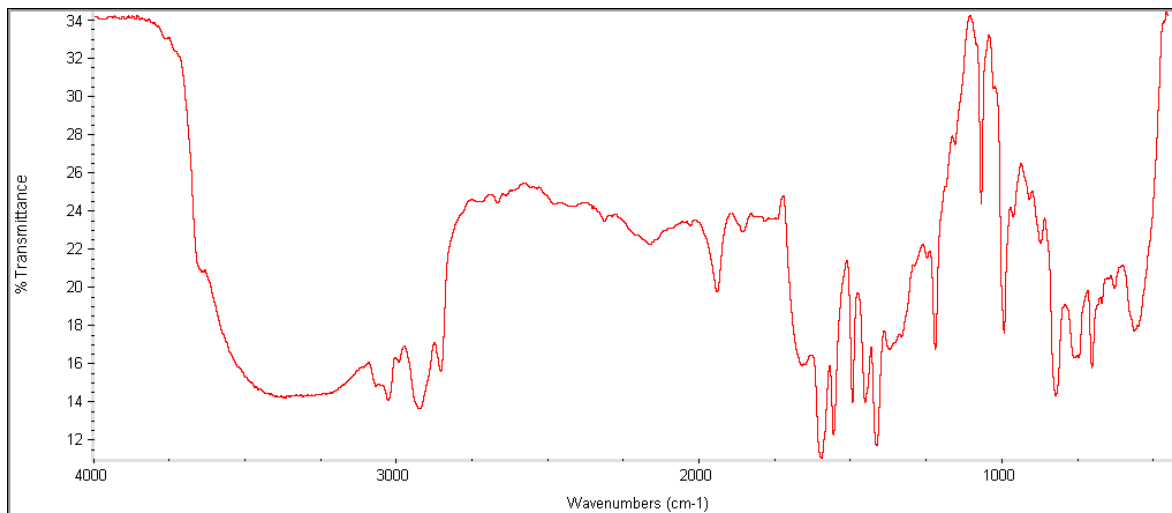
#### **3.2.4. Caracterización de IR.**

Los precursores (Ia), (Ib), (IIa) y (IIb) fueron caracterizados por espectroscopia IR ver Figura 22 a 25. Los precursores que contienen metal unido a Quitosano (Figuras 22 y 23) muestran un adelgazamiento de la banda  $\nu(\text{OH})$  alrededor de los  $3450\text{ cm}^{-1}$  comparados con la de Quitosano libre. Los precursores con PSP-co-4-PVP muestran un evidente adelgazamiento de la banda  $\nu(\text{OH})$  alrededor de los  $3450\text{ cm}^{-1}$  comparados con la de PSP-co-4-PVP libre, los espectros de las Figuras 24 y 25 muestran la presencia de la banda  $\nu(\text{CN})$  coordinada alrededor de  $1630\text{ cm}^{-1}$  y la desaparición de la banda  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de la piridina libre alrededor de  $1550\text{ cm}^{-1}$ .

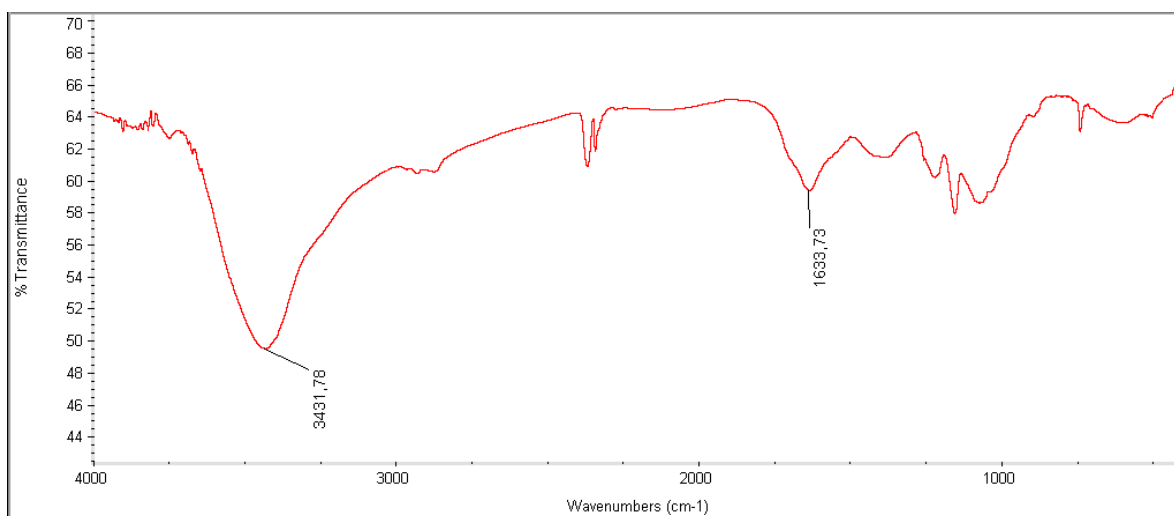
Para los productos pirolíticos (Ia) y (IIa), los espectros IR muestran un adelgazamiento de la banda  $\nu(\text{OH})$  alrededor de los  $3450\text{ cm}^{-1}$  y la presencia de una banda de  $\delta(\text{CO}_2)$  alrededor de los  $2360\text{ cm}^{-1}$ , ver Figuras 26 y 28. Para los productos pirolíticos (Ib) y (IIb), los espectros IR solo muestran una banda de  $\delta(\text{CO}_2)$  alrededor de los  $2350\text{ cm}^{-1}$ , y la ausencia de las otras bandas de absorción en la zona  $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , consistente con la presencia de Pt nanoestructurado, ver Figuras 27 y 29.



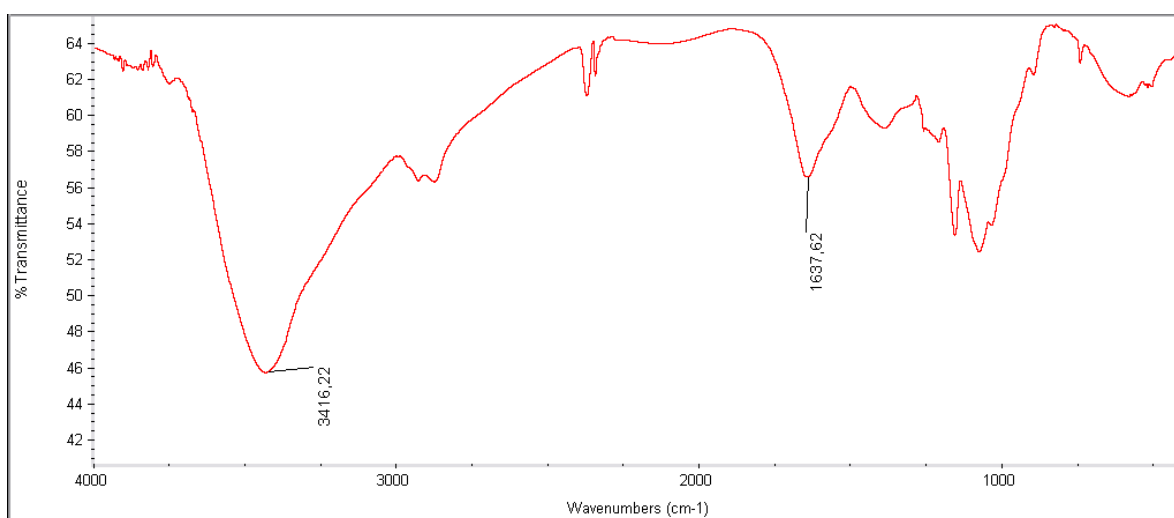
**Figura 20:** Espectro IR de Quitosano.



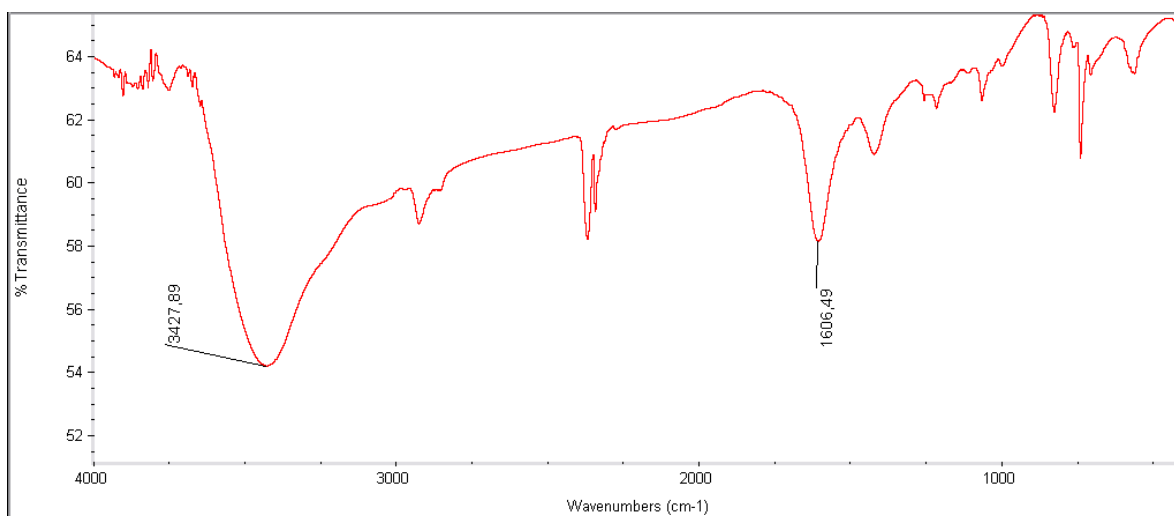
**Figura 21:** Espectro IR de PSP-co-4-PVP.



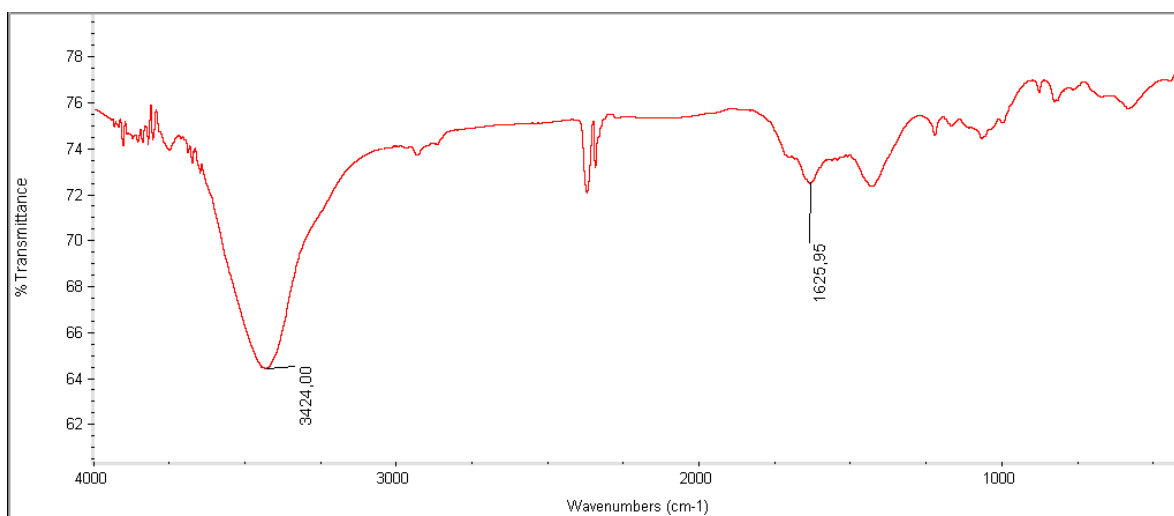
**Figura 22:** Espectro IR de (Ia) sin pirolizar.



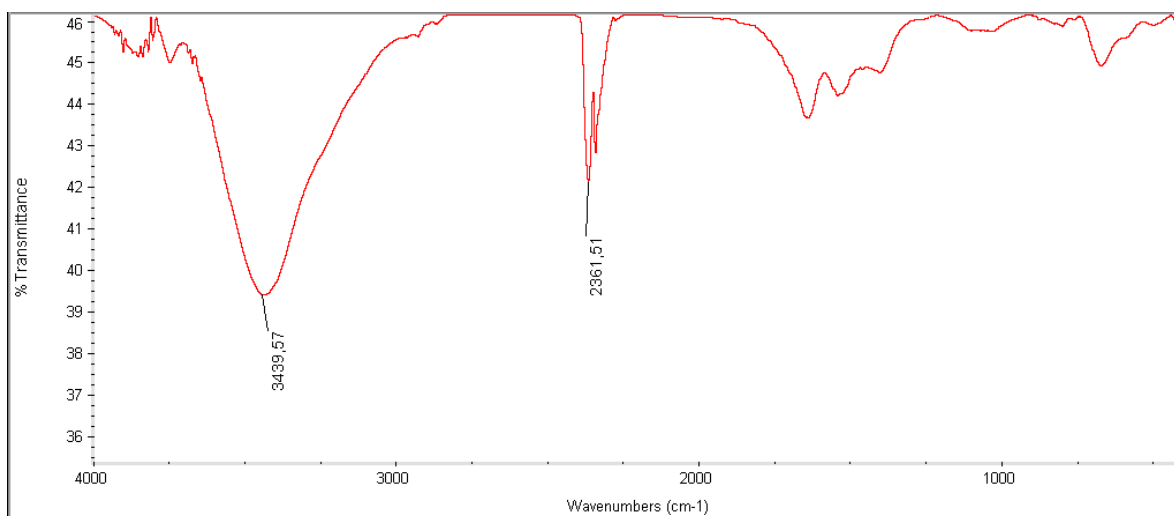
**Figura 23:** Espectro IR de (Ib) sin pirolizar.



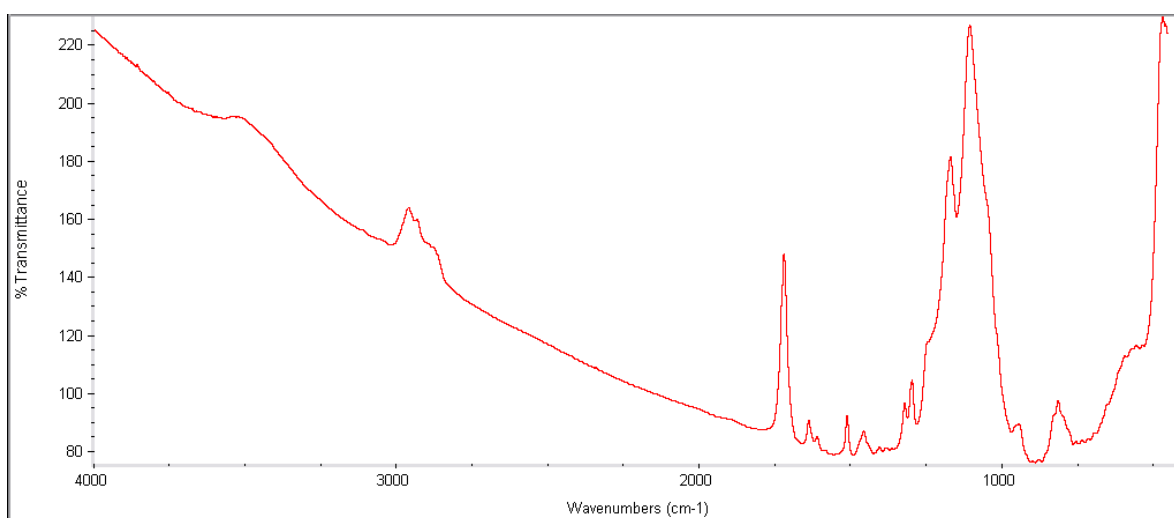
**Figura 24:** Espectro IR de (IIa) sin pirolizar.



**Figura 25:** Espectro IR de (IIb) sin pirolizar.

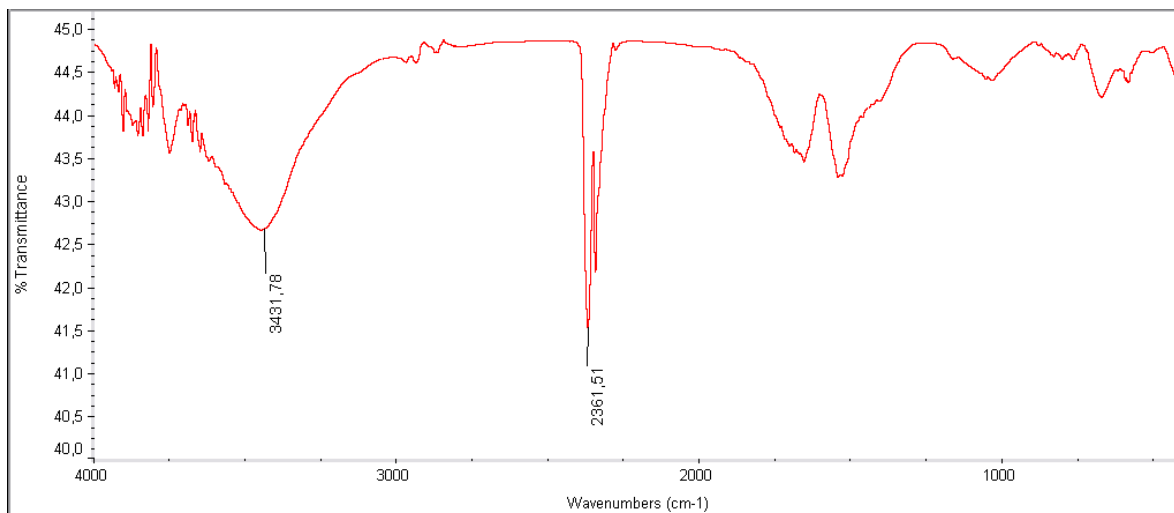


**Figura 26:** Espectro IR de producto pirolítico de (Ia).

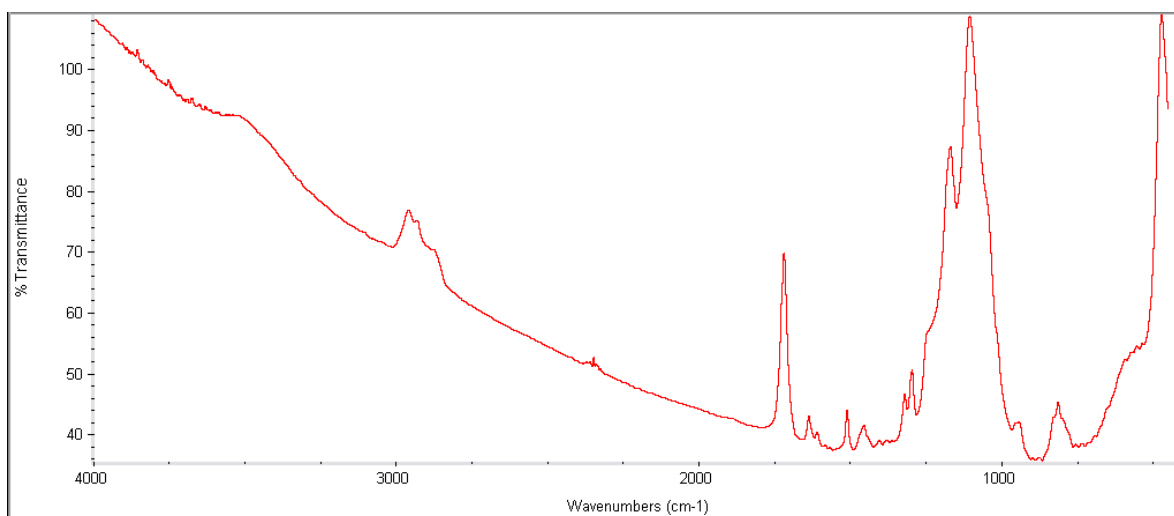


**Figura 27:** Espectro IR de producto pirolítico de (Ib).





**Figura 28:** Espectro IR de producto pirolítico de (IIa).



**Figura 29:** Espectro IR de producto pirolítico de (IIb).

## **CAPÍTULO 4: CONCLUSIONES**

1. Los precursores Quitosano·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y PSP-co-4-PVP·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> fueron sintetizados por reacción de los polímeros Quitosano y PSP-co-4-PVP con la sal metálica PtCl<sub>2</sub>, en diclorometano como solvente y en relaciones molares 1:1 y 1:5.
2. La pirólisis de los precursores en aire y a 800 °C da como producto Platino metálico en fase pura.
3. La morfología vista por SEM muestra la presencia de “espuma metálica” cuando se utiliza una relación 1:5 metal: polímero, como precursor macromolecular, para ambos polímeros.
4. El Quitosano induce la formación de las nanopartículas más pequeñas (6nm) para la relación molar 1:1. Mientras que para la relación 1:5 Quitosano·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y PSP-co-4-PVP·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> se obtuvieron nanopartículas en un rango mas grande, algunas de ellas hasta 130 nm.
5. La pirólisis de los precursores macromoleculares Quitosano·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> y PSP-co-4-PVP·(PtCl<sub>2</sub>)<sub>n</sub> a 800°C, en presencia de aire y a temperatura ambiente, constituye una alternativa general para la preparación de materiales nanoestructurados de Platino en estado sólido.

## **CAPÍTULO 5: REFERENCIAS**

1. G. Binning, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.*, **49**, 57, (1982).
2. G. McCarty, P. Weiss, *Chem. Rev.*, **99**, 1983, (1999).
3. B. Deal, *Interface*, **6**, 18, (1976).
4. R. Feynman, "There's Plenty of Room at the bottom", *Engineering and Science*, **22**, (1960).
5. N. Taniguchi, "On the Basic Concept of "Nano-Technology", *Proc. Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo*, Part II, Japan Society of Precision Engineering (1974).
6. A. Edelstein, R. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis Properties and Applications", J.W. Arrowsmith Ltda, Bristol, (2000).
7. K. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, New York (2001).
8. C. Rao, A. Muller, A. Cheetham, "The Chemistry of Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications", Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
9. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, New York, **8**, 263, (2001).
10. B.R. Cuenya, *Thin Solid Films*, **518**, 3127, (2010).
11. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", Wiley Interscience, New York, **7**, 223, (2001).
12. E. Moncada, *Vitae Revista de la Facultad de Química Farmacéutica*, **14**, 114, (2007).
13. A. Pastor de Abram, "Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones", 1º ed, (2004).
14. S. Schilick, *Macromolecules*, **19**, 192, (1986).
15. M. Adlim, M. Bakar, K.Y. Liew, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **212**, 141, (2004).
16. Y. Ding, X. Xia, C. Zhang, *Nanotechnology*, **17**, 4156, (2006).
17. H. Huang, Q. Yuan, X. Yang, *Colloids and surfaces B: Biointerfaces*, **39**, 31, (2004).
18. Y. Chang, D. Chen, *Journal of Colloid and Interfaces Science*, **283**, 446, (2005).
19. X. Luo, J. Xu, Q. Zhang, G. Yang, *Biosensors and Bioelectronics*, **21**, 190, (2005).
20. E. Guibal, *Prog. Polym. Sci.*, **30**, 71, (2005).
21. P. Guo, W. Wenyan, G. Liang, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **323**, 229, (2008).

22. L. Belfiore, A. Pat, M. Curdie, *Macromolecules*, **26**, 6908, (1993).
23. A. Haynes, P. Maitlis, R. Quyoum, C. Pulling, *J.Chem.Soc.Dalton Trans*, **12**, 2565, (2002).
24. C. Franco, M. Da Silva, G. Goulart, *Mater. Letters.*, **60**, 2549, (2006).
25. M. Antonietti, E. Wenz, L. Bronstein, M. Seregina, *Adv. Mater.*, **7**, 1000, (1995).
26. F. Wen, W. Zhang, G. Wei, *Chem. Mater.*, **20**, 2144, (2008).
27. P. Zheng, X.Jiang, X. Zhang, *Langmuir*, **22**, 9393, (2006).
28. H. Zou, S. Wu, *Langmuir*, **24**, 10453, (2008).
29. F.A Cotton, G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 6<sup>ta</sup> Edicion, Wiley, New York, (1999), 1001.
30. E. Schmidt, A. Vargas, T. Mallat, and A. Baiker, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 12358, (2009).
31. A. Ronxoux, J. Schulz, H. Patin, *Chem. Rev.*, **375**, 102, (2002).
32. A. T. Bell, *Science*, **299**, 1688, (2003).
33. K.R. Williams and G.T. Catal, *Today*, **401**, 38, (1997).
34. J. Turkevich, R.S Miner, and L. Babenkova, *J. Phys. Chem.*, **90**, 4765, (1986).
35. X. Gong, Y. Yang, L. Zhang, C. Zou, P Cai, G. Chen, and S. Huang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **352**, 379, (2010).
36. H. Wang, Y. Wang, Z. Zhu, A. Sapi, K. An, G. Kennedy, W. Michalak, and G. Somorjai, *Nano Lett.*, **13**, 2976, (2013).
37. Z.Y. Zhou, X. Kang, Y. Song, and S. Chen, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 10592, (2012).
38. X. Huang, Z. Zhao, J. Fan, Y. Tan, and N. Zheng, *J. Am. Chem. Soc. Rev.*, **133**, 4718, (2011).
39. L.Y. Chang, A.S. Barnard, L. Cervera, and R.E. Dunin-Borkowski, *Nano Lett.*, **10**, 3073, (2010).
40. D. Pham Minh, Y. Oudart, B. Baubet, C. Verdon, and C. Thomazeau, *Oil & Gas Science and Technology*, **64**, 697, (2009).
41. M. Min, C. Kim, Y. In Yang, J. Yi, and H. Lee, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 9759, (2009).
42. J. Chen, T. Herricks, and Y. Xia, *Angew. Chem. Int.Ed.*, **44**, 2589, (2005).
43. L. Wang, M. Imura, and Y. Yamauchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 2865, (2012).

44. X. Fu, Y. Wang, N. Wu, L. Gui, and Y. Tang, *Langmuir*, **18**, 4619, (2002).
45. P. Karam, Y. Xin, S. Jaber, and L. Halaoui, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 13846, (2008).
46. D. Fenske, H. Borchert, J. Kehres, R. Kröger, J. Parisi, and J. Kolny-Olesiak, *Langmuir*, **24**, 9011, (2008).
47. J. Liu, N. Ruffini, P. Pollet, V. Llopis-Mestre, C. Dilek, C. Eckert, C. Liotta, and C. Roberts, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 8174, (2010).
48. S.H. Chang, M.H. Yeh, C.J. Pan, K.J. Chen, H. Ishii, D.G. Liu, J.F. Lee, C.C. Liu, J. Rick, M.Y. Cheng, and B.J. Hwang, *Chem. Commun.*, **47**, 3864, (2011).
49. Y. Kang, J. Pyo, X. Ye, R. Dias, T. Gordon, E. Stach, and C. Murray, *ACS Nano*, **7**, 645, (2013).
50. Y. Sun, M. Delucchi, and J. Ogden, *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 11116, (2001).
51. V. Huc, K. Pelzer, *Journal of Colloid and Interface Science*, **318**, 1, (2008).
52. K. Pelzer, M. Hävecker, M. Boualleg, J.P. Candy, and J.M. Basset, *Angew. Chem.*, **123**, 5276, (2011).
53. H.T. Zhang, J. Ding, and G.M. Chow, *Langmuir*, **24**, 375, (2008).
54. X. Teng, X. Liang, S. Maksimuk, and H. Yang, *Small*, **2**, 249, (2006).
55. T. Teranishi, M. Hosoe, T. Tanaka, and M. Miyake, *J. Phys. Chem.*, **103**, 3818, (1999).
56. H. Ataee-Esfahani, Y. Nemoto, L. Wang, and Y. Yamauchi, *Chem. Commun*, **47**, 3885, (2011).
57. U. Sanyal, S.B. Kalidindi, S. Nair, and B.R. Jagirdar, *Current Science*, **102**, 78, (2012).
58. G. Dae Moon, and U. Jeong, *Chem Mater*, **20**, 3003, (2008).
59. Z. Liu, S. Poyraz, Y. Liu, and X. Zhang, *Nanoscale*, **4**, 106, (2012).
60. H. Dong, and J.P. Hinestroza, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **1**, 797, (2009).
61. M. Chen, and Y. Xing, *Langmuir*, **21**, 9334, (2005).
62. P.L. Kuo, and C.H. Hsu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 115, (2011).
63. Z. Gan, X. Zheng, D. Wei, Q. Hu, A. Zhao, X. Zhang, and G. Li, *Superlattices and Microstructures*, **47**, 705, (2010).
64. J.W. Yoo, D. Hathcock, and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem A.*, **106**, 2049, (2002).
65. Z.L. Wang, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1153, (2000).

## **Capítulo 6: Anexo.**

### **Tablas cristalográficas**

Tabla de datos Patrón Platino numero: 01-087-0646

2th	I	h	k	l	Comments
39.797	999	1	1	1	Strongest line
46.284	451	2	0	0	
67.532	230	2	2	0	
81.345	231	3	1	1	
85.799	64	2	2	2	

Tabla de datos muestra (Ia)

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Count	%
39.840	2.26090	1355	100.0
46.319	1.95861	652	48.2
67.532	1.38593	403	29.8

Tabla datos muestra (Ib)

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Count	%
67.531	1.38595	435	28.7
46.319	1.95861	717	47.3
39.831	2.26136	1518	100.0

Tabla datos muestra (IIa)

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Count	%
39.833	2.26128	687	100.0
46.313	1.95885	374	54.4
67.512	1.38628	327	47.5

Tabla datos muestra (IIb)

Angle	d value	Intensity	Intensity %
2-Theta °	Angstrom	Count	%
39.816	2.26217	644	100.0
46.306	1.95913	312	48.5
67.525	1.38605	229	35.6